

В. Г. ТРОНЕВ и В. Н. ЧУЛКОВ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 5 I 1947)

Восстановление комплексных соединений металлов платиновой группы в водных растворах водородом при атмосферном и повышенном давлениях изучалось многими авторами (1-5).

И. И. Черняев подробно изучил процессы восстановления различных нитросоединений платины и показал, что открытый им принцип трансвлияния помогает объяснить направление и ход этих процессов. По мнению И. И. Черняева, „водород, восстанавливающий платину до металла, должен как-то проникнуть во внутреннюю сферу комплексного соединения, чтобы отдать центральному атому свой электрон. Если целостность внутренней сферы не нарушена, то восстановления водородом не происходит, но если во внутренней сфере, благодаря трансвлиянию, появляется возможность нарушения целостности наружной оболочки комплекса, то платина восстанавливается; поэтому хлориды и транснитрохлориды платины легко редуцируются водородом до металла“.

Повышение давления водорода над раствором комплексных соединений до 50—100 атм., как показали работы Бекетова, Ипатьева и Тронева, ускоряет процессы восстановления благородных металлов и подтверждает основные выводы и положения принципа трансвлияния И. И. Черняева.

Так, в работах Тронева и Бондина (5) по восстановлению различных комплексных соединений водородом под давлением показано, что хлористые соединения платины быстрее и легче восстанавливаются по сравнению с нитросоединениями в водных растворах.

Если, например, взять раствор платонитрита калия, то его восстановление водородом под давлением проходит через ряд промежуточных стадий, подробно изученных и установленных ранее в работах И. И. Черняева при восстановлении растворов этого соединения водородом *in statu nascendi*, причем в первую очередь восстанавливаются две нитрогруппы, лабильзированные в соответствии с принципом трансвлияния, после чего нарушается целостность комплекса, и он далее может быть восстановлен до металла. Восстановление платонитрита молекулярным водородом под давлением протекает значительно медленнее и труднее по сравнению с хлоридами и требует повышения температуры до 50—75° С, в то время как восстановление из хлоридов обычно быстро протекает при 25—50° С. Даже в случае плохой растворимости в воде комплексного соединения, например хлороплатината аммония, восстановление последнего водородом при повышенном давлении из водных его суспензий протекает быстро и полностью при комнатной температуре, как показали наши опыты (см. рис. 1).

Как видно из рисунка, восстановление платины из водной суспензии хлороплатината аммония протекает нацело до металла за 25—30 мин. при комнатной температуре.

Все полученные до сих пор факты по восстановлению платиновых металлов атомарным или молекулярным водородом при атмосферном и повышенном давлении водорода из растворов комплексных соединений вполне согласуются с принципом И. И. Черняева и находят в этом принципе объяснение.

Более сложная картина получается при восстановлении водородом комплексных соединений в кристаллическом состоянии в отсутствие воды. В настоящем сообщении приводятся данные о действии водорода при повышенном давлении до 100 атм. на некоторые безводные комплексные соединения палладия и платины, а именно: $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$, $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$.

Методика и результаты опытов. Предварительные опыты были проведены в обычном автоклаве емкостью 65 см³, в который помещалась навеска кристаллического комплексного соединения в стеклянной пробирке.

После привинчивания крышки автоклава в него при комнатной температуре пускался водород из баллона до нужного давления (20—100 атм.), и автоклав оставался под давлением на несколько часов. Ни одно из указанных комплексных соединений в кристаллическом состоянии в течение нескольких часов при комнатной температуре не восстанавливалось водородом под давлением до 100 атм., в то время как из водных растворов или суспензий в тех же условиях восстановление протекало быстро или с заметной скоростью, за исключением платонитрита, который из растворов восстанавливался только при нагреве до 50—75° С.

В одном из опытов с наименее прочным палладозамином через несколько часов было замечено уменьшение давления в автоклаве, и после вскрытия его оказалось, что весь палладозамин восстановлен до металлического палладия, причем на поверхности палладиевой черни образовался белый налет хлористого аммония. Этот опыт дал повод предположить, что реакция имеет длительный индукционный период до появления первых продуктов восстановления металла, после чего протекает очень быстро.

Дальнейшие опыты показали, что, действительно, имеет место быстрое восстановление кристаллов $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$ и $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ водородом под давлением в случае предварительной добавки к соли небольших количеств катализатора — металлических палладия или платины, являющихся, как известно, хорошими катализаторами при гидрировании.

Опыты с катализаторами проводились: 1) в небольшом реакторе с точным манометром для наблюдения хода изменения давления; 2) в автоклаве, снабженном термопарой для автоматической записи тепловых эффектов на пирометре Н. С. Курнакова в процессе восстановления.

По первой методике в реактор емкостью 65 см³, соединенный вентилем точной регулировки с контейнером такой же емкости, помещалась навеска кристаллов комплексного соединения с добавкой от 0,01 до 0,2 г платиновой или палладиевой черни. После проверки прибора на герметичность с помощью инертного газа в контейнер давалось давление водорода из баллона (до 100 атм.), а из реактора при закрытом вентиле, соединяющем его с контейнером, вакуумным

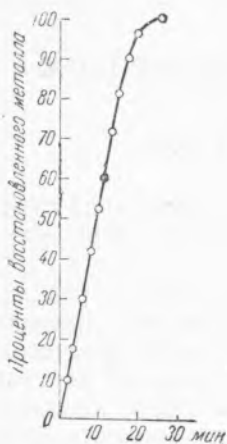


Рис. 1. Восстановление $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $t = 20^\circ \text{C}$

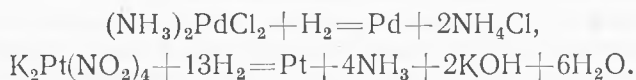
насосом откачивался инертный газ до давления 0,01—0,02 мм Hg. Затем насос отключался, и в реактор быстро пускалось из контейнера определенное количество водорода. Приведем для иллюстрации результаты опыта с палладозамином.

Опыт № 1 (с добавкой катализатора — Pd-черни). В реактор с навеской 4 г палладозамина и добавкой 0,01 г Pd-черни быстро дан водород из контейнера в количестве 650 см³. Давления в реакторе не удалось наблюдать, так как оно быстро упало до 1 атм. После разгрузки реактора оказалось, что за несколько минут весь палладозамин восстановился водородом до металла.

Аналогичные опыты были поставлены с платонитритом калия, который не восстанавливался в сухом виде водородом без добавки Pt-черни и быстро, с резким скачком давления, восстанавливался с добавкой Pt. Восстановления хлороплатината аммония и соли Пейроне в этих условиях не происходит.

По второй методике с записью кривых нагревания при восстановлении водородом под давлением опыты ставились следующим образом: в автоклаве емкостью 150 см³ помещалась пробирка с реагирующим комплексным соединением, в которую опускался в стеклянном капилляре спай медь-константовой терморпары, концы которой выводились через электроввод в крышке автоклава к пирометру Н. С. Курнакова. После испытания системы на герметичность давалось давление H₂ и записывалась кривая нагревания (см. рис. 2). Как видно из рисунка, в момент пуска водорода в автоклаве происходит резкое повышение температуры (до 350—400° С), после чего начинается медленное остывание.

Восстановление протекает по схеме:



Продукты указанных реакций: NH₄Cl, KOH и H₂O не тормозят процесса восстановления, протекающего с большой скоростью. Напротив, в случае выделения в процессе восстановления HCl последний, повидимому, замедляет процесс, например, при восстановлении хлороплатинита, хлоропалладита аммония и совершенно задерживает восстановление хлороплатината аммония.

Сравнивая результаты опытов восстановления водородом указанных комплексных соединений платины и палладия в отсутствие воды и в водных растворах, получаем результаты, приведенные в табл. 1.

Как видно из приведенного сопоставления экспериментальных данных, восстановление кристаллических комплексных соединений Pt и Pd водородом при повышенном давлении в отсутствие воды протекает совершенно иначе, чем в растворах или в присутствии воды. Так, например, легко восстанавливаемый в присутствии воды хлороплатинат аммония совершенно не восстанавливается водородом в кристаллическом состоянии в отсутствие воды. Наоборот, сравнительно трудно восстанавливаемый в растворах платонитрит калия в сухом виде восстанавливается водородом при комнатной температуре моментально со взрывом.

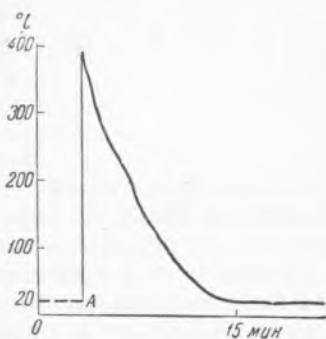


Рис. 2. Восстановление $(\text{NH}_3)_2\text{PdCl}_2$. А — момент пуска водорода

Эти различия в поведении комплексных соединений по отношению к водороду в присутствии и в отсутствие воды связаны, повидимому, со структурой и энергией кристаллических решеток комплексных соединений; если в водных растворах мы имеем дело с восстановлением

Таблица 1

Состав комплексного соединения	Продолжительность восстановления в присутствии воды, мин.	Без воды в кристаллическом состоянии (с катализатором)
$(\text{NH}_3)_2 \text{PdCl}_2$	30	Восстанавливается со взрывом в течение минут
$(\text{NH}_3)_2 \text{PtCl}_2$	—	Не восстанавливается в течение часов
$(\text{NH}_4)_2 \text{PdCl}_4$	30—40	Восстанавливается в течение часов
$(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_4$	30—40	Восстанавливается в течение часов
$(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$	20—30	Не восстанавливается в течение суток
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	3—4 мин. при 75°С	Восстанавливается со взрывом в течение секунды

отдельных молекул или комплексных ионов, то в кристаллическом соединении большую роль играет не отдельная молекула, а пространственное распределение ионов в кристаллической решетке.

Наиболее симметричная и наиболее прочная кристаллическая структура хлороплатинатов по сравнению с другими комплексными соединениями сказывается, повидимому, на устойчивости $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ по отношению к водороду.

Выводы. 1. Найдено, что восстановление палладия и платины водородом при давлении до 100 атм. и температуре 18—20°С из безводных комплексных соединений протекает совершенно иначе по сравнению с восстановлением в водных растворах.

2. Установлено, что восстановление Pd из кристаллического хлорпалладозамина и Pt из платонитрата калия водородом при давлении 10—50 атм. начинается при температуре 18—20°С и протекает в присутствии катализатора со взрывом, без катализатора восстановление протекает после длительного индукционного периода.

3. Некоторые из изученных реакций восстановления водородом Pd и Pt из кристаллических комплексных соединений, протекающие с большой скоростью, могут быть использованы для определения теплот образования комплексных соединений новым способом — путем „сжигания“ в бомбе с водородом.

4. Намечен новый путь для применения водорода как восстановителя при аффинаже платины и палладия вместо применяющегося прокаливания соответствующих комплексных соединений.

Лаборатория высоких давлений
Института общей и неорганической химии
им. Н. Х. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
5 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины и др. благородн. металлов, в. 7, 52 (1929).
² Н. Н. Бекетов, Вытеснение одних элементов другими из их соединений, 1862 (монография). ³ Phillips, Am. Chem. J., 16, 255 (1894). ⁴ В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv, ДАН, 2, № 1, 29 (1935). ⁵ В. Г. Тронеv и С. М. Бондин, Изв. сектора платины, 17 (1940).